ÜBER DIE CONSTITUTION

EINER

META-ISOCYMOLSULFOSAURE

UND DEREN DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRANZ BERBERICH

SÄCKINGEN (BADEN).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

Vorliegende Arbeit wurde im Laufe des Jahres 1885/86 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. Kelbe im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe begonnen, und im Universitätslaboratorium in Basel zu Ende geführt.

Meinem verehrten Lehrer, dem Herrn Professor Kelbe, sowie Herrn Professor Piccard und Herrn Dr. Nietzki, welche mich mit ihrem hochgeschätzten Rat stets hülfreich unterstützten, sei an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

In den Ann. Chem. Pharm. Bd. 210. 48. hat W. Kelbe eine Methode angegeben, mit Hülfe welcher in vielen Fällen die Constitution aromatischer Sulfosäuren auf leichte Weise erforscht werden könnte.

Behandelt man nämlich die wässerige Lösung einer Sulfosäure mit Brom, so wirkt das Brom in zweierlei Weise substituirend ein.

Einesteils, indem es den Wasserstoff im Benzolkern ersetzt und so eine Bromsulfosäure und Bromwasserstoff bildet; gleichzeitig aber auch durch Ersetzen der Sulfogruppe selbst, indem ein Bromid des Kohlenwasserstoffes und Schwefelsäure frei werden.

Letztere Reaktion hat Aehnlichkeit mit der Oxydation der schwefligen Säure durch Brom und Wasser zu Schwefelsäure, die durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$SO_2\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}HBr\\HBr\end{matrix}$$

Ersetzt man den einen Wasserstoff der schwefligen Säure durch einen Kohlenwasserstoffrest, so hat man:

$$SO_2\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\H\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}C_{10}H_{13}Br\\BrH\end{matrix}$$

B. Genz, H. Limpricht und andere[1]) haben nun auch gezeigt, dass das Brom stets an die Stelle der

[1]) Annal. Chem. Pharm. 210.

Sulfogruppe tritt, so dass man also, wenn die Constitution der Bromide nachgewiesen ist, auch rückwärts auf die der Sulfosäuren selbst schliessen kann.

Diese Methode sollte zur Untersuchung der beiden m-Isocymolsulfosäuren, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Isocymol entstehen, angewandt werden.

Das m-Isocymol wurde von W. Kelbe in der bei der trockenen Destillation von Colophonium entstehenden Harzessenz aufgefunden und näher untersucht.

Beim trockenen Destilliren des Colophoniums erhält man neben der Entwickelung von viel Gasen zuerst ein dünnflüssiges Destillat, Harzessenz genannt, dann über 360° siedende Oele, Harzöl, endlich bleiben feste Körper zurück.

In der Essenz hat man bis jetzt durch fraktionirte Destillation nachgewiesen:

Heptylen C_7H_{14}, bei 70— 80° übergehend.
Colophon $C_{11}H_{18}O$ 90—100°
Terpinol $C_{20}H_{34}O$ 157°
Cumol.

Durch Waschen mit Natronlauge kann man ihr einige Säuren der Reihe CnH_2nO_2 entziehen, wie

Isobuttersäure und
Capronsäure.

Es finden sich dann noch Kohlenwasserstoffe, der Methanreihe angehörig, und solche den Terpenen ähnliche, ferner Toluol (108°—115°), Cymol.

Der bei 160°—190° übergehende Teil der Fraktion erweist sich in seiner Hauptmasse als m-Isocymol, dessen Constitution von Kelbe durch Oxydation desselben zu m-Toluylsäure und Isophtalsäure, und durch seine direkte Synthese aus Toluol und Isopropyljodür mit Hülfe von Chloraluminium nachgewiesen wurde.

Das reine m-Isocymol siedet bei 176° C., hat einen aromatischen, dem gewöhnlichen Cymol ähnlichen Geruch

das spec. Gew. beträgt 0,865, sein Brechungsindex wurde zu 1,493 gefunden.

Beim Behandeln mit concentrirter, warmer Schwefelsäure erhält man zwei Sulfosäuren, die sich durch die Löslichkeit ihrer Baryumsalze streng von einander unterscheiden.

Die α-Isocymolsulfosäure schmilzt bei 90° C. und ist sehr hygroskopisch. Ihr Baryumsalz bildet weisse, in Wasser unlösliche Schuppen mit einem Molekül Krystallwasser.

Ihr Sulfamid schmilzt bei 73° C.

Die Blei- und Natriumsalze enthalten ebenfalls ein Wassermolekül, während das leicht lösliche Kaliumsalz mit drei und das hellblau gefärbte Kupfersalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisiren.

Die β-Isocymolsulfosäure[1]), die in weit geringerer Menge als die α-Verbindung entsteht, bildet einen dicken Syrup. Ihr Baryumsalz, krystallisirt mit acht Wasser in Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ebenso das Natriumsalz, das schöne dicke Nadeln mit drei Wasser bildet. Das Kupfersalz ist leichter löslich als die beiden vorhergehenden, und grün gefärbt. Ihr Sulfamid schmilzt bei 108°, ist in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen Warzen.

Die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Isocymol geht sehr energisch vor sich. Die erhaltenen Körper sind nicht ohne Zersetzung destillirbar und geben alle an alkoholische Kalilauge ihr Brom ab. Das Brom ist also wahrscheinlich in eine Seitenkette eingetreten.

Hier konnte nun die oben beschriebene Reaction, durch Einwirkung von Brom und Wasser auf die Sulfosäuren zu den Bromiden zu gelangen, von grossem

---

[1]) Kelbe u. v. Czarnomski Berichte XVII. 1746.

Nutzen sein; und haben in der That W. Kelbe und N. v. Czarnomski bereits einige der Bromsubstitutionsprodukte auf diese Weise dargestellt.

Diese Untersuchungen, die erst veröffentlicht werden sollen, werde ich nun etwas ausführlicher beschreiben, da sie später für uns von Interesse sein werden.

Durch Behandeln der α-Isocymolsulfosäure mit Wasser und Brom, das in Bromwasserstoffsäure gelöst war, erhielten sie zum grössten Teile ein untersinkendes Oel, α-Bromisocymol, und eine gelöst bleibende Säure, die sie β-Bromcymolsulfosäure nannten.

Von dieser Säure wurden verschiedene Salze dargestellt.

Das Baryumsalz bildet kleine weisse Blättchen ohne Krystallwasser.

In warmem Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

Das Kupfersalz hat 4 Moleküle Wasser und besteht aus grossen, grünen Blättchen.

Das β-bromcymolsulfosaure Kalium krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in seidenglänzenden Nadeln, und ist in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in warmem leicht löslich.

Das β-Bromisocymolsulfamid entsteht aus dem getrockneten Natriumsalz vermittelst Phosphorpentachlorid und nachherigem Behandeln mit Ammoniak als ein zuerst flüssiger, bald jedoch fest werdender Körper, der in grossen Mengen kochenden Wassers löslich ist, und in farblosen Blättchen beim Abkühlen ausfällt. Der Schmelzpunkt beträgt 162° C. (Siehe Seite 24.) In Alkohol sind sie leicht löslich.

Eine zweite, isomere Bromcymolsulfosäure stellten Kelbe und von Czarnomski durch Auflösen des α-Bromisocymols in rauchender Schwefelsäure dar.

Sie erhielten so eine in Wasser leicht lösliche Säure, die in schönen Nadeln krystallisirt und sehr hygroskopisch ist. Sie schmilzt bei 65°, die entwässerte Säure bei 126°. Die Salze derselben sind leichter löslich als diejenigen die β-Bromcymolsulfosäure. Das α-bromisocymolsulfosaure Baryum hat 7 Moleküle Wasser. Die schönen weissen Krystalle verwittern langsam beim Liegen an der Luft.

Denselben Wassergehalt besitzt das Kupfersalz, ebenso ähnliche Krystallform mit dem Baryumsalz, ist jedoch grün gefärbt.

Für das Kaliumsalz hat v. Czarnomski den Wassergehalt zu einem Molekül angegen.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Nadeln. Ebenso leicht löslich ist das Natriumsalz, mit zwei Wasser krystallisirend.

Durch Behandeln des trockenen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid erhält man ein wahrscheinlich festes Sulfochlorid, das mit Ammoniak in das α-Bromcymolsulfamid übergeht. Dieses ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in kleinen durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 170,5°.

Obige Forscher[1]) haben nun diese α-Bromcymolsulfosäure mittelst Natriumamalgam entbromt, und erhielten so eine Isocymolsulfosäure, die jedenfalls mit der α-Sulfosäure isomer sein musste. Durch Darstellung einer Reihe von Salzen haben sie auch nachgewiesen, dass diese neue Sulfosäure identisch ist mit der β-Säure, die beim Behandeln des Isocymols mit Schwefelsäure als Nebenprodukt entsteht, und ein leicht lösliches Baryumsalz bildet.

---

[1]) Berichte XVII. 1748.

Durch Behandeln dieser β-Cymolsulfosäure mit Brom und Wasser, erhielten sie wiederum eine Bromcymolsulfosäure, die in schönen Prismen mit 3 Molekülen Wasser krystallisirt, und die von ihnen für eine neue isomere Bromcymolsulfosäure gehalten wurde.

Die nähere Untersuchung dieses Körpers lag nun mir ob.

Ungefähr 1 Kgr. des käuflichen Isocymols wurde zur Reindarstellung mit dem $1^1/_2$fachen Volumen conc. Schwefelsäure versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt. Das Oel löste sich bis auf einen geringen Rest, der wahrscheinlich Paraffine enthielt, und abgegossen wurde. Durch Zugabe von $^1/_5$ Volumen Wasser wurde dann die freie Schwefelsäure als verdünnte Säure in einer von dem Oele getrennten Schicht erhalten und konnte mit einem Heber gesondert werden.

Das schwarzbraune, dickflüssige Oel wurde dann mit Wasser verdünnt, erwärmt und mit Barythydrat bis zur neutralen Reaktion versetzt. Die rote Färbung der sauren Lösung war dabei in eine schwach gelbliche übergegangen.

Ich erhielt so einen voluminösen Niederschlag von α-cymolsulfosaurem Baryum und schwefelsaurem Baryt.

Die löslichen Salze konnten leicht durch Auswaschen mit viel Wasser entfernt werden.

Das cymolsulfosaure Baryum wurde dann durch längeres Kochen mit Kaliumcarbonat vollständig in das Kaliumsalz umgewandelt und konnte von dem unlöslichen schwefelsauren und kohlensauren Baryt filtrirt werden.

Das neutral gemachte Filtrat wurde eingedampft und erkalten gelassen. Ich erhielt grosse, sich fettig anfühlende Blättchen des α-isocymolsulfosauren Kaliums, die durch weiteres Umkrystallisiren rein erhalten werden konnten.

Zur Rückgewinnung des Isocymols musste die Sulfogruppe wieder abgespalten werden.

Dies konnte geschehen durch Erhitzen der Sulfosäure mit concentrirter Salzsäure auf 150°, oder aber durch trockene Destillation ihres Ammoniumsalzes.

Letztere Methode wurde auch einigemale angewandt, indem das Salz in einer Retorte stark erhitzt, die auftretenden Destillationsprodukte in einem weiten Kühler kondensirt und durch Chromsäure von der schwefligen Säure befreit wurden.

Das gesonderte Oel konnte dann weiter gereinigt werden, doch waren die Ausbeuten an Kohlenwasserstoff keine guten zu nennen.

Die in grossen Massen auftretenden Gase von schwefliger Säure wirkten unangenehm, die Arbeit war überhaupt eine zeitraubende.

Neuerdings hat H. Armstrong[1]) eine Methode angegeben, bei welcher die Abspaltung in der Weise geschieht, dass man die Sulfosäure mit Schwefelsäure in einem Kolben auf ungefähr 200° erhitzt und Wasserdämpfe einleitet.

W. Kelbe und ich fanden nun, dass durch Einleiten von überhitzten Wasserdämpfen in die auf 170—200° erwärmte Sulfosäure die Abspaltung des Kohlenwasserstoffes viel rascher und vollkommener vor sich geht.

Bei Anwendung der freien, trockenen Säuren ist ein Zusatz von Schwefelsäure nicht einmal nötig, letztere dient nur dazu das anwesende Wasser zu binden.

Das Verfahren geschieht im allgemeinen wie folgt:

Man giebt in eine tubulirte Retorte die freie Sulfosäure oder deren Salz mit Schwefelsäure und erhitzt in einem Oelbade, in welchem ein Thermometer angebracht ist. In die Retorte reicht bis zum Boden der verengte Ansatz eines Kupferrohres, welches in einem Verbrennungsofen erhitzt werden kann.

[1]) Berichte XVI. 2750 Anmerkung.

Wenn nun die Temperatur des Oelbades bis 170° gestiegen ist, leitet man durch das schwach glühende Rohr Wasserdämpfe, die dann durch die Retorte streichen und in einem Kühler wieder verdichtet werden.

Anfangs gehen nur wenige Oeltropfen mit den Dämpfen über. Hat jedoch die Temperatur des Bades die Höhe von 200° erreicht, so geht die Abspaltung äusserst rasch vor sich, das Oel überwiegt dann im Destillate meistens.

Schon nach Verlauf einer Stunde sind auch die letzten Spuren des Kohlenwasserstoffes gewonnen.

Ein ganz wesentlicher Vorteil dieser Methode ist die Reinheit des Destillates, das ganz farblos erscheint. Auch schweflige Säure tritt bei gutem Verlauf nur in geringem Masse auf, und dürfte möglicherweise nur vom kupfernen Einleiterohr herrühren.

Ein weiterer Vorzug ist die direkte Anwendbarkeit der Salze der Sulfosäuren, womit viele Arbeit erspart werden kann. Baryt und Bleisalze muss man jedoch möglichst vermeiden, da durch die sich bildenden unlöslichen Sulfate die Röhre leicht verstopft werden könnte.

Nach diesem Verfahren haben wir sowohl die reinen Kohlenwasserstoffe als auch ihre Substitutionsprodukte, wie Bromcymol, mit einer Ausbeute von 90—95 % der theoretischen gewinnen können.

Aus dem auf solche Weise dargestellten reinen m-Isocymol wurde nun versucht, die β-Cymolsulfosäure in möglichst grossen Quantitäten zu gewinnen. Durch Schütteln von Isocymol mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, wie bekannt, zum grössten Teile α-Cymolsulfosäure und nur etwa 10—20 % der β-Säure.

Um eine grössere Ausbeute zu erhalten, versuchte ich die Sulfurirung in der Kälte mit rauchender Schwe-

felsäure vorzunehmen, jedoch ohne einen besseren Erfolg zu erzielen.

Es wurde also wieder auf die gewöhnliche Weise durch gutes Umschütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade gearbeitet. Wenn sich alles Cymol in der Schwefelsäure gelöst hatte, durfte eine mit Wasser verdünnte Probe keine Trübung mehr geben. Nach dem Zusatz von $^1/_5$ Volumen Wasser und der Trennung des Oeles von der verdünnten Schwefelsäure wurde wieder mit Baryumhydrat neutralisirt und warm filtrirt. Das β-cymolsulfosaure Baryum befand sich dann im Filtrate, während das α-Salz als weisser Krystallbrei zurückblieb und wieder in Cymol rückverwandelt werden musste, was am besten durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Destillation mit Wasserdämpfen geschehen konnte. Das Isocymol wurde dann von neuem sulfurirt u. s. f.

Das β-cymolsulfosaure Baryum fiel beim Erkalten seiner eingedampften Lösung in schönen, weissen, fettigen Blättchen aus. Es wurden so ungefähr 500 gr. des Salzes dargestellt und hierauf in einzelnen Abteilungen bromirt, indem zu einer in Wasser gelösten Portion die berechnete Menge Brom zugegeben wurde. Man löst dabei das Brom am zweckmässigsten in Salzsäure und giesst die Lösung langsam unter Umschütteln in die auf 40° erwärmte Flüssigkeit.

Die rote Färbung des freien Broms war bald verschwunden, während sich am Boden des Gefässes ein farbloses Oel abgesetzt hatte. Weitaus der grösste Teil war jedoch als Bromisocymolsulfosäure in Lösung geblieben.

Durch Eindampfen und Versetzen mit Salzsäure krystallisirte dieselbe in grossen, durchsichtigen, sehr beständigen glänzenden Prismen aus; und sollte nun durch Darstellung einer Reihe von Salzen näher bestimmt werden.

Bromisocymolsulfosaures Baryum.

30 gr. der freien Säure wurden in wenig Wasser gelöst, erwärmt, mit Barythydrat neutralisirt und heiss filtrirt. Beim Abkühlen erhielt ich glänzende, $^1/_2$ cm. lange durchsichtige Prismen, die sehr beständig sind und den Krystallen der freien Säure sehr ähnlich sehen. Nach dem guten Trocknen zwischen Fliesspapier wurde zur Analyse geschritten.

I. 0,2626 gr. Substanz, im Tiegel mehrere Stunden auf 120° erhitzt, verloren 0,039 gr. Wasser oder 14,85 % H_2O.

II. 0,3004 grm. verloren 0,0443 grm. Wasser oder 14,75 % H_2O.

Für die Formel $(C_{10}H_{12}Br.SO_3)_2Ba + 7H_2O$ wurden 14,88 Prozent Wasser berechnet.

0,1752 grm. entwässerte Substanz wurden im Tiegel mit Schwefelsäure abgeraucht.

Ich erhielt

0,0571 grm. schwefelsauren Baryt oder

19,16 % Baryum.

Berechnet 19,00 % „

Eine Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale lieferte

0,4276 grm. entw. S. gaben 0,1665 grm. Wasser und 0,521 gr. Kohlensäure oder 4,32 % Wasserstoff und 33,23 % Kohlenstoff.

Berechnet wurden 3,33 % H.

33,22 % C.

Die Substanz scheint demnach noch etwas Feuchtigkeit enthalten zu haben.

Bromcymolsulfosaures Kupfer.

Das Baryumsalz wurde mit einer Lösung von reinem Kupfervitriol versetzt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und die schön grün gefärbte Lösung concentrirt. Ich erhielt hellgrüne, stark glänzende, kleine Nadeln, die ebenfalls 7 Moleküle Krystallwasser enthalten. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Salz ergab:

0,3272 grm. lufttrockene Subst. verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0522 grm. Wasser oder 16,0 %.

Berechnet für

$(C_{10}\ H_{12}\ Br\ SO_3)_2\ Cu + 7\ H_2O$ zu 16,3 %.

0,275 grm. der entw. S. wurden in Wasser gelöst und das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindung gefällt.

Diese wurde abfiltrirt, getrocknet und mit etwas Schwefel vermengt, im Rose'schen Tiegel in einem Strome von Wasserstoff geglüht. Ich erhielt:

0,0335 grm. Cu_2S oder 9,72 % Cu.

Berechnet zu 9,73 %.

Bromisocymolsulfosaures Kalium

$C_{10}H_{12}SO_3BrK$.

Zu seiner Darstellung wurde wieder das Baryumsalz verwendet, indem dasselbe mit der berechneten Menge Pottasche gekocht wurde. Nach dem Filtriren und Eindampfen erhielt ich beim Erkalten ein prächtiges Kaliumsalz in Form von langen, asbestförmigen, seidenglänzenden Nadeln. Doch erhielt ich diese Form nicht jedesmal, vielmehr schien es auch in einer zweiten mehr breiteren Modification krystallisiren zu können. Beim Trocknen zwischen Fliesspapier zerfielen die

Krystalle meist zu Pulver. Eine Wasserbestimmung wurde erst ausgeführt, nachdem das Salz durch 10stündiges Liegen zwischen Papier trocken geworden war.

0,3383 grm. S. verloren durch längeres Erhitzen auf 130° nur 0,0007 grm. so dass man annehmen konnte, dass das Salz kein Krystallwasser mehr enthielt.

Das Kalium wurde als Sulfat bestimmt:

0,2138 grm. S. lieferten 0,0562 grm. K_2SO_4 oder 11,8% Kalium.

Berechnet 11,7% Kalium.

Das Kaliumsalz ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich.

Bromisocymolsulfosaures Natrium.

$C_{10}H_{12}BrSO_3Na + 2H_2O$.

Verfährt man wie oben, nimmt man aber statt Pottasche Soda, so erhält man ein ebenfalls leicht lösliches Natriumsalz, das in breiten farblosen Nadeln mit 2 Wasser krystallisirt. Das Salz muss vor der Analyse gut getrocknet werden.

0,0801 grm. Substanz verloren bei 120° 0,0084 grm. Wasser oder 10,49%.

Berechnet 10,25%.

Bromisocymolsulfamid.

7 grm. des Baryumsalzes wurden möglichst vollständig entwässert und in einer warmen Reibschale mit

8 grm. Phosphorchlorid innig zusammengerührt. Die Mischung war jedoch nicht, wie erwartet, flüssig, und wurde daher noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit conc. Ammoniak behandelt. Ich erhielt etwa 4 grm. des weissen, in Wasser unlöslichen Sulfamides.

Der Prozess verläuft nach der Gleichung:

$$(C_{10}H_{12}BrSO_3)_2Ba + 2PCl_5 = 2C_{10}H_{12}BrSO_2Cl + 2POCl_3 + BaCl_2.$$

Das so gebildete Sulfochlorid scheint fest zu sein.

$$C_{10}H_{12}BrSO_2Cl + NH_3 = C_{10}H_{12}BrSO_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Nach dem Auswaschen mit viel Wasser wurde es, da es auch in heissem Wasser nahezu unlöslich ist, aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen kleinen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 168°, doch konnte der Schmelzpunkt durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht auf 169,5° gesteigert werden.

Es wurde eine Ammoniakbestimmung gemacht durch Glühen mit Natronkalk und Auffangen der Destillationsprodukte in Normalschwefelsäure.

0,3407 grm. Substanz enthielten $0{,}017 \times 1{,}1 =$ 0,0187 grm. Ammoniak oder 5,50%.

Berechnet 5,82%.

Aus der Bildung dieser Bromisocymolsulfosäure geht hervor, dass die Sulfogruppe sich in β-Stellung befindet, da sie ja aus der β-Sulfosäure entstanden ist; diejenige des eingetretenen Broms kennt man jedoch noch nicht. v. Czarnomski[1]) glaubte eine mit seinen beiden früher dargestellten Säuren isomere Säure erhalten zu haben, was er aus der besseren Krystallisations-

[1]) Berichte XVII. 1748.

fähigkeit der freien Säure schliessen wollte. Vergleicht man aber die von mir dargestellten Salze dieser Säure mit denjenigen, welche von Czarnomski[1]) aus der α-Bromcymolsulfosäure erhalten hat, so ergiebt sich, dass meine Salze in allen ihren Eigenschaften vollständig mit diesen übereinstimmen, und dass daher beide Säuren nicht isomer, sondern identisch sein müssen.

Nur für das Kaliumsalz hat er einen von meinen Ergebnissen verschiedenen Wassergehalt angegeben.

Da ich an der Richtigkeit dieser Angaben berechtigte Zweifel hegte, stellte ich nochmals die α-Bromisocymolsulfosäure auf die von ihm angegebene Weise durch Behandeln von α-Bromcymol mit rauchender Schwefelsäure dar. Es wurde zuerst mit Barythydrat neutralisirt und ein Baryumsalz mit 8 Krystallwasser erhalten. Durch Kochen mit Kaliumcarbonat wurde das Kaliumsalz gewonnen, heiss filtrirt und eingedampft. Beim Erkalten der Lösung schieden sich Nadeln von derselben Form aus wie bei meinem auf anderem Wege erhaltenen Salze.

Eine Analyse der gut getrockneten Substanz ergab:

I. 0,3383 grm. verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 130° 0,0007 grm. an Gewicht.

II. 0,2701 grm. Substanz verloren 0,0003 grm.

Das Salz besitzt also übereinstimmend mit dem meinigen ebenfalls kein Krystallwasser, wohl aber haftet die Feuchtigkeit sehr lange an demselben und muss man deshalb beim Trocknen die Substanz einen halben Tag zwischen Papier liegen lassen.

Dieser Umstand dürfte vielleicht Schuld sein, dass v. Czarnomski zu hohe Resultate erhalten hat. Möglicherweise konnte auch die andere Krystallform des Salzes ein Molekül Wasser besitzen.

---

[1]) Siehe Seite 9.

Die gute Krystallisationsfähigkeit der freien Säure auf welche v. Czarnomski aufmerksam machte, scheint nur davon herzurühren, dass dieselbe einen hohen Grad von Reinheit besass.

Jedenfalls kann an der Uebereinstimmung unserer beiden Bromisocymolsulfosäuren nicht mehr gezweifelt werden.

Da nun die Säure einerseits aus der β-Cymolsulfosäure, andrerseits aus dem α-Bromcymol entstanden ist, muss auch die Stellung des Broms die α, die der Sulfogruppe die β-Stellung sein. Ferner musste man durch Abspaltung der letzteren zum α-Bromcymol gelangen. Dies wurde nun mit der von mir aus der β-Cymolsulfosäure erhaltenen Säure auch ausgeführt. Die freie Säure wurde mit etwas Schwefelsäure in eine Retorte gegeben und auf die uns bekannte Weise mit überhitzten Wasserdämpfen destillirt. In der Vorlage fand sich ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das einen Geruch nach Rosen hatte, wie das α-Bromcymol.

Das α-Bromcymol wurde von Kelbe[1]) durch Bromiren der α-Cymolsulfosäure zuerst dargestellt, siedet bei 225° und zeichnet sich besonders durch seine leichte Oxydirbarkeit mit verdünnter Salpetersäure aus.

Man erhält eine Bromtoluylsäure, die bei 209° schmilzt, und von der Jacobsen[2]) durch Ueberführen in eine Oxysäure die Constitution Br: CH_3: COOH wie 1 : 2 : 4 nachgewiesen hat.

Zur näheren Bestimmung des erhaltenen Bromcymols wurde dasselbe sofort der Oxydation unterworfen.

In einem Kölbchen mit Rückflusskühler wurde das schwere Oel mit verdünnter Salpetersäure (1 : 4) mehrere Tage erhitzt. Um den im Gefäss stehenden Platindraht hatte sich bald eine feste Masse angelagert, die, nach-

[1]) Berichte XV. 39.

[2]) Berichte XIV. 2347.

dem alles Oel verschwunden war, in Ammoniak gelöst und filtrirt wurde. Durch längeres Kochen der Lösung konnten die letzten Spuren des Oeles entfernt werden. Durch Versetzen mit conc. Chlorwasserstoffsäure und durch Erwärmen mit Zinnfolie wurden hierauf die noch vorhandenen Nitrokörper in lösliche Amidoverbindungen verwandelt, und durch Filtriren beseitigt.

Ich gewann so einen flockigen, weissen Niederschlag, der auch in warmem Wasser unlöslich ist. Aus Alkohol oder Essigsäure konnte der Körper in feinen, weissen Nädelchen erhalten werden, die, gereinigt, bei 209° schmolzen. Der Bromgehalt wurde ermittelt durch Behandeln einer Probe mit Natriumamalgam und Fällung mit Silbernitrat.

0,2291 grm. Substanz gaben 0,1979 grm. Bromsilber oder 36,8 % Brom.

Berechnet wurden für eine Bromtoluylsäure 37,2 % Brom.

Mit Barythydrat erhielt ich ein Baryumsalz, das erst in kochendem Wasser mässig leicht löslich ist und beim Erhalten in glänzenden, langen Nadeln mit 4 Molekülen Wasser krystallisirt.

0,4556 grm. Substanz verloren bei 120° C. 0,050 grm. Wasser oder 10,98 %.

Berechnet wurde 11,32 % H_2O.

Somit hatte ich eine α-Bromtoluylsäure, also auch ein α-Bromcymol erhalten.

Unsere Schlussfolgerungen, welche sich aus der Uebereinstimmung der beiden α-Bromcymolsulfosäuren ergaben, waren hiermit durch den Versuch vollauf bestätigt worden.

β-Bromisocymolsulfosäure.

Beim Bromiren der β-Cymolsulfosäure entsteht neben der α-Bromcymolsulfosäure in geringen Quantitäten ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, β-Bromcymol, das einen Geruch nach Bromtoluol zeigt.

Sein Siedepunkt kommt dem des α Bromcymols nahezu gleich, nämlich 224° C. Letzteres siedet bei 225°.

Durch Erwärmen dieses β-Bromcymols auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln mit ungefähr dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure ging alles Oel in Lösung.

Ich erhielt eine neue Bromcymolsulfosäure, die, da sie aus dem β-Bromcymol entstanden ist, als β-Säure bezeichnet werden kann.

Sie wurde sofort mit Baryumhydrat gesättigt, da die freien Säuren sehr schwierig rein darzustellen sind und doch keine charakteristischen Unterschiede zeigen, wie wir bei der freien α-Bromcymolsulfosäure gesehen haben.

Die heisse, neutrale Lösung des Barytsalzes wurde vom Niederschlag abfiltrirt und erkalten gelassen.

Ich erhielt auch sehr bald eine Ausscheidung des β-bromcymolsulfosauren Baryum's, jedoch nur in kleinen weissen Blättchen, die beim Trocknen vollständig zu Pulver zerfallen.

In heissem Wasser ist es mässig leicht löslich.

Eine Analyse des umkrystallisirten Körpers ergab kein Wasser.

1,148 grm. Salz verloren.

0,0106 grm. Wasser oder nicht 1%, während für 1 Molekül Krystallwasser 5% erforderlich wären. Das Salz scheint demnach nicht vollständig trocken gewesen zu sein.

0,2838 grm. gut getrockneter Sustanz
gaben 0,0895 grm. $BaSo_4$
oder 18,69 % Ba
Berechnet 19,00 % Ba.

β-Bromcymolsulfosaures Kalium.

$C_{10} H_{12} Br. SO_3 K + H_2O$.

Das Baryumsalz wurde mit der berechneten Menge kohlensaurem Kali längere Zeit erwärmt. Nach dem Filtriren und Eindampfen fiel beim Erkalten der Lösung das Kalisalz in schönen, seidenglänzenden, centimeterlangen Nadeln aus.

In heissem Wasser und Alkohol sind sie leicht, in kaltem schwer löslich.

0,2432 grm. gereinigte, lufttrockene Sub. verlor bei 120°.

0,0123 grm. Wasser oder 5,06 %.

Berechnet für 1 Molekül 5,15 %.

0,1205 grm. entw. S. gaben 0,0315 grm. $K_2 SO_4$ oder 11,7% Kalium.

Berechnet 11,8 % Kalium.

β-Bromcymolsulfamid

$C_{10} H_{12} Br. SO_2 NH_2$.

Das gut entwässerte Kalisalz wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid zusammengerührt, erwärmt und das gebildete flüssige Sulfochlorid mit einer gesättigten Ammoniaklösung versetzt. Ich erhielt einen anfänglich flüssigen, bald aber fest werdenden Körper, der mit Wasser gut gewaschen und in grossen Mengen kochenden Wassers umkrystallisirt wurde. Er löst sich darin etwas leichter wie das bei 170° schmelzende Sulfamid, und fällt beim Abkühlen in kleinen weissen Schüppchen aus.

Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt 158° gefunden. Mit Alkohol lässt es sich besser reinigen, doch braucht man dazu grössere Mengen Substanz, welche mir mangelten.

Der Bromgehalt wurde bestimmt nach der Methode von Carius.

0,2531 grm. gaben 0,161 grm. Bromsilber oder 27,1% Brom.

Berechnet 27,39% Brom.

Bei der oben beschriebenen α-Bromcymolsulfosäure hatten wir die so interessante Identität derselben mit einer auf anderem Wege dargestellten Säure beobachtet. Die Versuchung war desshalb sehr gross, diese neue β-Bromcymolsulfosäure wiederum mit einer zweiten, schon früher dargestellten Säure zu vergleichen, und fand ich auch hier eine überraschende Uebereinstimmung der Eigenschaften ihrer Salze.

v. Czarnomski[1]) hat sie durch Bromiren der α-Cymolsulfosäure dargestellt und ebenfalls ein Baryumsalz ohne Wasser ein gleiches Kaliumsalz u. s. w. erhalten. Für das Sulfamid hat derselbe allerdings den Schmelzpunkt um 4° höher (162°) angegeben, welcher Unterschied wichtig genug wäre die Identität beider Säuren in Frage zu stellen.

Vor allem war nun zu untersuchen, ob diese Differenz der Schmelzpunkte nicht etwa nur auf verschiedenen Thermometerangaben beruhe.

Zu diesem Zwecke wurden die beiden Sulfamide in zwei enge Röhrchen gefüllt, diese an ein und demselben Thermometer befestigt und die Substanzen jetzt zu schmelzen versucht.

Ich fand so wirklich den Schmelzpunkt des angeblich bei 162° schmelzenden Körpers um 3,5° niedriger,

[1]) Siehe Seite 8.

nämlich 158,5 bis höchstens 159°; so dass also die Differenz der beiden Angaben nur noch höchstens 1° betrug. Diese unbedeutende Verschiedenheit hatte wahrscheinlich ihren Grund darin, dass von Czarnomski über mehr Material verfügte und das Sulfamid so auch reiner erhalten konnte.

Aus der Identität dieser beiden Bromcymolsulfosäuren lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Da die Säure aus dem β-Bromcymol dargestellt werden kann, muss sich das Brom in β-Stellung befinden.

2) Da sie aber auch aus der α-Cymolsulfosäure gebildet werden kann, muss sich die Sulfogruppe in der α-Stellung befinden.

Durch Entfernung des Broms in unserer β-Bromcymolsulfosäure musste ich desshalb auch zur α-Cymolsulfosäure gelangen können.

Diese etwas umständliche Abspaltung des Broms mit Hülfe von Natriumamalgam habe ich nicht ausgeführt, doch haben sich auf andere Weise unsere Folgerungen bestätigt.

Durch meine Untersuchungen veranlasst, hat nämlich v. Czarnomski in seiner aus der α-Cymolsulfosäure erhaltenen Säure die Sulfogruppe auf die bequeme Weise mit überhitzten Wasserdämpfen abgespalten, und ist so thatsächlich zu dem erwarteten β-Bromcymol gelangt.

Um einen klaren Ueberblick über die bis jetzt gewonnenen Resultate zu bekommen, wollen wir dieselben in Kürze nochmals zusammenfassen.

Beim Behandeln von m-Isocymol mit Schwefelsäure entstehen zwei Sulfosäuren, eine α und eine β-Säure. Aus der α-Isocymolsulfosäure erhält man mit Brom und Wasser zum grösseren Teil α-Bromcymol; und durch

Eintritt des Broms in β-Stellung β-Bromisocymolsulfosäure.

Durch gleiches Behandeln der β-Isocymolsulfosäure erhält man nur zum geringeren Teil β-Bromcymol. In grösserer Masse entsteht dabei, durch Eintritt des Broms in α-Stellung, eine α-Bromcymolsulfosäure

Versetzt man nun die beiden Bromcymole mit rauchender Schwefelsäure, so erhält man wiederum zwei Bromisocymolsulfosäuren; doch keine neuen isomeren, sondern die bereits bekannten α bezw. β-Bromcymolsulfosäuren.

Der Quantität nach scheint die α-Stellung die sowohl vom Brom als auch von der Sulfogruppe bevorzugtere zu sein, wesshalb die α-Cymolsulfosäure, das α-Bromcymol und die α-Bromcymolsulfosäure immer in grösseren Mengen entstehen.

Diese Bevorzugung der α-Stellung scheint in einer Hypothese, welche erst kürzlich Ad. Claus[1]) aufgestellt hat, ihre Erklärung finden zu wollen.

Nämlich, dass Säurereste beim Eintritt in conjugirte Kohlenwasserstoffe sich wenn möglich die Parastellung zu einer Seitenkette, und in zweiter Linie die Orthostellung zu der kürzesten Seitenkette des Benzols zu wählen scheinen.

Wie wir schon gesehen haben, ist auch im Isocymol die sogen. α-Stelle zur kurzen Methylgruppe benachbart und zur Isopropylgruppe in Parastellung befindlich.

[1]) Berichte XIX. 234.

Oxydation des β-Bromcymols.

Die Constitution der α-Verbindungen ist bereits dadurch erkannt worden, dass das α-Bromcymol bei der Oxydation eine Bromtoluylsäure von der Struktur (CH_3: COOH: Br. wie 1: 3: 6) liefert.

Um auch diejenige der β-Verbindungen zu erforschen, wurde das β-Bromcymol der Oxydation unterworfen.

Ein erster Versuch, dasselbe wie das α-Bromcymol durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 HNO_3 zu 3 H_2O) in einem Kölbchen mit Rückflusskühler zu oxydiren, schlug vollständig fehl. Das Oel hatte sich nicht verändert, auch nachdem es 8 Tage fortgesetzt erhitzt worden war.

Der Inhalt des Kölbchens wurde daher in einem zugeschlossenen Glasrohre einen Tag auf 150° C. erwärmt. Nach dem Oeffnen des Rohres, das unter Entweichen von Stickoxyd- und Kohlensäuregasen stattfand, zeigte sich ein Klumpen weisser Nadeln, die in Natronlauge gelöst und von noch vorhandenen Spuren des Oeles durch Filtration getrennt wurden.

Durch Zusatz von Salzsäure erhielt ich einen flockigen, dicken Niederschlag, der durch Waschen mit Wasser und durch Erwärmen mit Zinnfolie und Salzsäure gereinigt wurde.

Eine vorläufige Schmelzpunktbestimmung ergab keinen konstanten Schmelzpunkt. Auch durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte derselbe nicht wesentlich verändert werden.

Ein Teil fing schon bei etwa 160° an flüssig zu werden, doch war erst bei 250° alles vollständig geschmolzen.

Um eine einheitliche Säure zu bekommen, wurde eine schwächere Oxydation vorgenommen, indem die Salpetersäure mit mehr Wasser verdünnt wurde, so dass auf 1 Vol. Säure $3^1/_3$ Raumteile Wasser kamen. Auch durfte die Temperatur des Ofens 130° nicht übersteigen.

Nach mehreren Tagen erhielt ich so ein nur zur Hälfte oxydirtes Oel.

Die daraus entzogene Säure schmolz bei 150° C. Auch hierbei erhielt ich höher schmelzende Nebenprodukte, und stellte deshalb, da auch die Ausbeute an Säure eine schlechte war, mehrere Versuche an, ob sich das β-Bromcymol nicht vielleicht besser mit einer verdünnteren Säure oxydiren lasse.

Es wurde so bis auf eine Mischung von 1 Teil conc. Salpetersäure auf 5 Wasser herabgegangen, und musste dabei, um überhaupt eine Einwirkung zu erzielen, die Temperatur des Ofens entsprechend auf 140° bis 150° gesteigert werden.

Doch ohne guten Erfolg.

Ich konnte nur in geringen Mengen eine Säure ausziehen, die in breiten, sich fettig anfühlenden Nadeln sublimirte und bei 125° C. schmolz.

Ihre Menge war zu gering, um sie näher untersuchen zu können.

Es wurde nun auf ganz andere Weise verfahren, indem mit möglichst concentrirter Salpetersäure oxydirt, dabei aber die Temperatur möglichst nieder gehalten wurde.

Auf je 1 Vol. Salpetersäure (sp. G. 1,38) kamen jetzt 2,5 Vol. Wasser.

Die Temperatur des Ofens betrug 115° und durfte 120° nicht übersteigen.

Ich erhielt auch wirklich nach längerem Erhitzen eine einheitliche Säure, vom Schmelzpunkt 150—152°, und war die Ausbeute derselben eine sehr gute zu nen-

nen, wenn auch nie alles Oel vollständig oxydirt worden war.

Dieser Umstand, sowie der, dass ich über β-Bromcymol nur in beschränktem Masse verfügte, (da es ja immer nur in geringer Menge entsteht), und überdies jedesmal nur in kleinen Portionen oxydirt werden konnte, verursachten, dass ich mich bei der Untersuchung dieser Säure nie eines Ueberflusses an Material zu erfreuen hatte.

In heissem Wasser ist der Körper sehr schwer löslich. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt er in noch unreinem Zustande als ein weisses Pulver aus. Die ganz reine Säure konnte hingegen aus Alkohol in schönen, durchsichtigen, zu Warzen vereinigten Nädelchen erhalten werden. Durch Sublimiren zwischen zwei geräumigen Uhrgläsern erhielt ich feine, centimeter lange Blättchen, die den konstanten Schmelzpunkt von 151° C. zeigen.

Eine Brombestimmung ergab:

0,2226 grm. Substanz lieferten 0,1748 grm. Bromsilber oder 33,41 % Brom.

Dieser Bromgehalt war für eine Bromtoluylsäure, welche analog der Oxydation des α-Bromcymols erwartet werden konnte, zu niedrig, da letztere 37,2 % Brom verlangt.

Es wurden desshalb zur näheren Bestimmung des Körpers Verbrennungen gemacht.

I. 0,2003 grm. Säure gaben
0,0904 grm. Wasser und
0,3609 grm. Kohlensäure.
In Prozenten: 5,0 H und 49,1 C.

II. 0,2152 grm. Säure gaben
0,0937 grm. Wasser

0,3920 grm. Kohlensäure
oder 4,8% H und 49,6% C.

Die prozentische Zusammensetzung unserer Säure wäre desshalb:

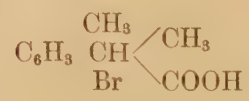
C 49,35%
H 4,92%
Br 33,41%
O —

Dieser entspricht am besten die Formel
$C_{10}H_{11}BrO_2$ mit

C 49,38%
H 4,52%
Br 32,92%
O 13,33%.

100,15.

Vergleichen wir die Formel der neuen Säure mit der des Ausgangsproduktes, des β-Bromcymols $C_{10}H_{13}Br$, so finden wir, dass durch die Oxydation zwei Wasserstoffatome weg und dafür zwei Sauerstoffatome eingetreten sind. Es konnte dies sowohl in der Methylgruppe, als auch in der Isopropylseitenkette geschehen sein, und hätten wir demnach entweder die Säure



also eine Brommethylhydratropasäure, oder aber eine Bromcuminsäure

$$C_6H_3C_3H_7 \begin{matrix} COOH \\ Br \end{matrix}$$

Die Entscheidung darüber, welche von beiden wirklich entstanden sei, dürfte nicht schwer sein, wenn wir Folgendes in Erwägung ziehen:

Sollte die Isopropylgruppe angegriffen worden sein, so müsste die gebildete Brommethylhydratropasäure bei weitergehender schwacher Oxydation nicht direkt in eine Bromphtalsäure übergehen. Vielmehr kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass sich noch Zwischenprodukte, wie

$$C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ CH \\ Br \end{matrix} \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \\ Br \end{matrix}$$

gebildet haben müssten.

Da ich nun aber die Oxydation dieser Säure im Laufe der Untersuchungen vielmals unter ganz verschiedenen Bedingungen durchgeführt habe, so müsste ich gewiss auch auf ein solches Zwischenprodukt gestossen sein. Ich habe jedoch nie ein solches, das zwischen 150 und 280° geschmolzen wäre, wahrnehmen können.

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass der Körper eine Bromcuminsäure

$$C_6H_3C_3H_7 \begin{matrix} COOH \\ Br. \end{matrix} \quad \text{ist.}$$

Bei weiterer Oxydation wird hier mit einem Male die ganze Isopropylgruppe abgespalten, wie dies gewöhnlich der Fall ist.

Auch die Stellung des Broms im Moleküle spricht, wie wir später sehen werden, sehr für die Bildung einer Bromcuminsäure.

Mit den Alkalien und Erdalkalien bildet die Säure Salze, die sämmtlich in kaltem Wasser oder Alkohol leicht löslich sind, und beim Concentriren der farblosen Lösungen nie krystallisirt erhalten werden konnten.

Das Ammoniumsalz zeichnet sich vor den andern dadurch aus, dass es beim Eindampfen seiner Lösung in die freie Säure und Ammoniak zersetzt wird. Das Silbersalz konnte als ein weisser, käsiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten werden. Eine Silberbestimmung des Salzes ergab:

0,1133 grm. Subst. lieferten
0,0610 grm. Bromsilber
oder 30,93 % Ag.

Berechnet wurden für $C_{10} H_{12} Br O_2$ Ag. 30,80 % Ag.

Aethylester der Bromcuminsäure.

Etwa 3 grm. der trockenen Säure wurden mit absolutem Aethylalkohol in einem Kölbchen gelöst und getrocknetes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung des Alkohols eingeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser setzte sich dann ein braun gefärbtes, schweres Oel zu Boden, das einen äusserst angenehmen, an Schneeglöckchen erinnernden Geruch besass.

Bei 270° C. destillirte es unzersetzt als eine farblose Flüssigkeit, die sich jedoch durch längeres Stehen wieder etwas braun zu färben schien, über.

In einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz konnte sie nicht zum Erstarren gebracht werden.

Vor der Analyse wurde der Ester längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet und dann mit Kupferoxyd verbrannt.

0,2406 grm. Subst. gaben
0,1242 grm. Wasser und
0,4677 grm. Kohlensäure oder 5,73% H und 53,0% C.

Für die Formel $C_{12} H_{15} Br. O_2$ wurden berechnet: 5,6% H 53,1% C.

Schliesslich wurde eine Dampfdichtebestimmung des Esters nach der Methode von V. Meyer zu machen versucht. Nachdem der Apparat durch siedendes Naphtylamin auf 310° erhitzt war, wurde 0,06 grm. Flüssigkeit in einem Gläschen zugegeben. Der Ester verdampfte infolge seines hohen Siedepunktes nur sehr langsam, und musste ziemlich lange erhitzt werden, bis keine Luftblasen mehr in das Messrohr aufstiegen.

Bei Ausrechnung der Analyse wurde die Dichte jedoch viel zu niedrig gefunden. Ich musste also annehmen, dass sich die Dämpfe zersetzt hatten. Thatsächlich fand ich auch, dass durch längeres Erhitzen des Esters in einem verschlossenen Stöpselgläschen auf 310° sich die Wände des Gläschens stark geschwärzt hatten.

Dies veranlasste mich, von einem weiteren Versuch der Dichtebestimmung abzustehen.

Ein Teil der Bromcuminsäure wurde mit Natronlauge entbromt, und die so entbromte Säure in schönen Blättchen erhalten, die bei 50° C. schmelzen.

Bromisophtalsäure.

Durch starke Oxydation des β-Bromcymols sowie der Bromcuminsäure entsteht eine im unreinen Zustande etwa bei 280° schmelzende Säure.

Man verfährt am besten so, dass man das Oel mit verd. Salpetersäure ($1 HNO_3 : 3 H_2O$) in einem Glasrohre einschliesst und auf 150 bis 170° C. mehrere Stunden erhitzt. Es ist dann alles Oel in Säure umgewandelt, die nun auf die bekannte Weise gereinigt wird.

Etwa zugleich entstehende Bromcuminsäure kann durch Eindampfen der Ammoniumsalze leicht beseitigt werden. Während sich nämlich das bromcuminsaure Ammonium in Ammoniak und Säure zersetzt, bleibt das Salz der bei 280° schmelzenden Säure intakt.

Andere Verunreinigungen können leicht durch alkalische Permanganatlösung zerstört werden. Zu diesem Zwecke versetzt man die Säure mit Kalilauge und etwas Kaliumpermanganat und lässt einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, bis sich die Mischung grün gefärbt hat.

Das Mangan wird hierauf mit einigen Tropfen Alkohol gefällt und abfiltrirt.

Die frisch gefällte Säure stellt eine weisse, sehr voluminöse Masse dar, die eben durch ihr grosses Volumen von der frisch gefällten Bromcuminsäure leicht unterschieden werden kann.

In Wasser ist sie gar nicht, in warmem Alkohol oder Essigsäure dagegen leicht löslich. Beim Erkalten ihrer Lösung fällt sie als ein weisses Pulver aus. Am reinsten erhält man sie durch Sublimation in Gestalt kurzer, etwa 4 mm. langer Körperchen, die eine sehr bewegliche, voluminöse Masse bilden.

Mit heisser conc. Schwefelsäure konnte sie noch geschmolzen werden, was bei einer Temperatur von 293 — 295° C. geschah.

Die Analyse ergab die Zusammensetzuug der erwarteten Bromphtalsäure.

Eine gew. Subst. wurde mit Natriumamalgam entbromt und das Brom durch Filtration mit Normalsilberlösung und Rhodankalium bestimmt.

0,2512 grm. Säure lieferten

0,08192 grm. Brom oder 32,83% Brom.

Berechnet werden für $C_8H_5O_4$ Br. 32,66% Brom.

Die Salze der Bromphtalsäure verhalten sich eben-

so wie diejenigen der Bromcuminsäure. Die der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser sehr leicht löslich und konnten nie krystallisirt erhalten werden.

Das neutrale Ammoniumsalz wurde mit Silberlösung versetzt, wobei sich weisse, unlösliche Flocken ausschieden.

Mehrere davon gemachte Silberbestimmungen zeigten jedoch keine übereinstimmenden Zahlen. Das Silbersalz scheint daher eine wechselnde Zusammensetzung zu besitzen.

Um aber doch den sauren Charakter des Körpers festzustellen, wurde eine Probe davon mit Ammoniaklösung titrirt.

0,2179 grm. Substanz brauchten zur Neutralisation.

0,0312 grm. Ammoniak, das sind 14,4% der freien Säure.

Berechnet wurden für die zweibasische Bromisophtalsäure 0,0294 grm. oder 13,9% NH_3.

Unsere Säure wäre somit zweibasisch.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung wurden auch geringe Mengen eines Aethylesters erhalten, die einen starken Geruch nach Pfeffermünzöl zeigten.

Unsymmetrische Bromisophtalsäure.

Eine Bromisophtalsäure, die in ihren Eigenschaften mit unserer übereingestimmt hätte, war bis jetzt noch nicht bekannt. Zunächst suchte ich eine andere Bromisophtalsäure aus der bei 209° schmelzenden Bromtoluylsäure darzustellen, um sie dann mit unserer vergleichen zu können.

Ich musste dabei zu einer Säure gelangen, deren Struktur man aus ihrer Entstehung aus der Bromtoluylsäure ableiten konnte.

Die Oxydation der α-Bromtoluylsäure war jedoch nicht so leicht durchzuführen, wie die der Bromcuminsäure.

Wir haben ja gesehen, dass das Brom hier zur Methylgruppe benachbart ist, und musste schon aus diesem Umstande auf eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel geschlossen werden.

Mehrere Versuche, die α-Bromtoluylsäure mit Salpetersäure zu oxydiren, hatten keinen Erfolg. Die Säure war entweder gar nicht angegriffen oder völlig zerstört worden.

Bei der direkten Oxydation des α-Bromcymols mit Salpetersäure oder Chromsäure im Ueberschuss konnten nur Spuren einer bei 280° schmelzenden Säure nachgewiesen werden.

Ein sehr gutes Resultat hatte ich jedoch bei Anwendung von Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung zu verzeichnen. Es gelang so die Ueberführung der Bromtoluylsäure nahezu vollständig.

10 gr. α-Bromtoluylsäure wurden in 30%tiger Kalilauge gelöst und hierauf eine Lösung von 20 gr. Kaliumpermanganat allmählich zugegeben. Nachdem die Mischung mehrere Tage sich selbst überlassen war, wobei die violette Farbe in eine grüne übergegangen war, wurde das Mangan mit etwas Alkohol völlig reducirt und durch Filtration beseitigt.

Beim Ansäuern des Filtrates schied sich eine weisse, sehr voluminöse Masse aus, die einen Schmelzpunkt von etwa 290° zeigte.

Dieser noch ungenaue Schmelzpunkt war also nahezu übereinstimmend mit dem unserer ersten Bromphtalsäure (293—295°), was mich veranlasste, die Säure vorerst in grösseren Quantitäten darzustellen.

Da mir jedoch nur wenig α-Bromcymol zur Verfügung stand, musste ich die α-Bromtoluylsäure vorerst

auf andere Weise zu erlangen suchen. Ich verfuhr dabei nach den Angaben von Fittig[1]), welcher die α-Bromtoluylsäure zuerst durch Oxydation von Brommetaxylol dargestellt und beschrieben hat.

33 grm. reines m. Xylol wurden in einem Kolben mit Wasser versetzt und 50 grm. Brom aus einem Scheidetrichter langsam unter Abkühlen zugegeben.

Nachdem die rote Farbe des Broms verschwunden war, wurde das Oel mit Natronlauge gut geschüttelt, getrocknet und in einem Kölbchen destillirt.

Der bei 200—206° übergehende Teil des Destillates wurde getrennt aufgefangen und so ungefähr 50 grm. reines Bromxylol gewonnen.

Bei der Bromirung thut man gut, nicht zu rasch vorzugehen, da sonst leicht festes Dibromxylol in grösseren Mengen entsteht.

Zur Oxydation wurden 30 grm. Bromxylol mit 95 grm. saurem chromsaurem Kalium, 140 grm. conc. Schwefelsäure und 180 grm. Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Mischung grün gefärbt war.

Die dabei ausgeschiedene Säure wurde gereinigt und direkt mit Kaliumpermanganat, wie schon oben angegeben, weiter oxydirt.

Etwa noch zurückbleibende Bromtoluylsäure konnte alsdann leicht als schwer lösliches Baryumsalz entfernt werden.

Die so aus α-Bromtoluylsäure erhaltene Bromphtalsäure ist in Wasser unlöslich, krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure als weisses Pulver.

Beim Sublimiren erhält man ein Produkt, das bei etwa 295° schmilzt und in seinem Aussehen und seinen Eigenschaften sich vollkommen deckt mit der aus dem

[1]) Annalen. Bd. 147.

β-Bromcymol erhaltenen Bromisophtalsäure, so dass an der Identität beider Säuren nicht gezweifelt werden kann.

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Das Silbersalz bildet unlösliche, weisse Flocken.

Die Brombestimmung der durch Sublimation gereinigten Säure wurde durch Titration ausgeführt.

0,2754 grm. Substanz enthielt:
0,09064 grm. Brom oder 32,87 %.
Berechnet wurden 32,66 % Brom.
Eine Verbrennung lieferte:
0,1964 grm. Substanz gab
0,0535 grm. Wasser und
0,3037 grm. Kohlensäure
oder 3,0% H 42,2 % C.
Berechnet wurden 2,04% H 42,4 % C.

Es hat sich also ergeben, dass zwei ganz verschiedene Bromisocymole, die mit schwachen Oxydationsmitteln Bromcuminsäure bzw. Bromtoluylsäure liefern, bei starker Oxydation in dieselbe Bromisophtalsäure verwandelt werden.

Wenn wir nun auch die Constitution dieser Bromisophtalsäure nicht kennen würden, könnten wir doch aus den gefundenen Thatsachen einen Schluss auf die Stellung des Broms sowohl in den Bromcymolen als auch in der Bromisophtalsäure ziehen.

In dem Isocymol befinden sich die beiden Alkyle, die durch starke Oxydation in Karboxylgruppen übergehen, in Metastellung.

Während nun 4 isomere Bromisocymole in der Theorie möglich sind, da ja zwei verschiedene Alkylgruppen vorhanden sind, sind nur 3 isomere Bromisophtalsäuren zulässig, indem die verschiedenen Alkyle

des Bromisocymols nun in zwei gleiche Karboxyle übergegangen sind.

Es kann sich nun eine symmetrische Bromisophtalsäure nur aus einem einzigen symmetrischen Bromisocymol gebildet haben, ebenso eine benachbarte Säure nur aus einem benachbarten Bromisocymol.

Sehr wohl kann jedoch die unsymmetrische Säure $COOH : COOH : Br$ wie $1 : 3 : 4$ von zwei verschiedenen Bromisocymolen deriviren, nämlich von dem mit der Stellung $CH_3 : C_3H_7 : Br$ wie $1 : 3 : 4$ und von dem mit $C_3H_7 : CH_3 : Br$ wie $1 : 3 : 4$.

Dieser Fall hat sich bei uns thatsächlich eingestellt, indem wir dieselbe Bromisophtalsäure aus zwei isomeren Körpern erhalten haben, und kann derselben daher nur die Struktur einer unsymmetrischen Säure zukommen.

Es bestätigt sich dies auch vollkommen aus ihrer Bildung aus der bereits bekannten α-Bromtoluylsäure ($COOH : CH_3 : Br$ wie $1 : 3 : 4$), welche notwendig die Bromphtalsäure $COOH : COOH : Br$ wie $1 : 3 : 4$ geben muss.

Wir sind dadurch aber auch im Stande, einen Schluss auf die Struktur des β-Bromcymols und der Bromcuminsäure zu ziehen.

Da nämlich von den beiden in unserem Falle zulässigen Bromisocymolen das α-Bromcymol die Constitution $C_3H_7 : CH_3 : Br$ wie $1 : 3 : 4$ hat, müssen im β-Bromcymol die Seitengruppen die Stellungen $CH_3 : C_3H_7 : Br$ wie $1 : 3 : 4$ einnehmen. Das Brom befindet sich hier demnach zur Isopropylgruppe in benachbarter zur Methylseitenkette in Parastellung.

Jetzt lässt sich auch das so verschiedene Verhalten der beiden Bromcymole bei der Oxydation erklären.

Im α-Bromisocymol wird die zum Brom in Parastellung befindliche Isopropylgruppe äusserst leicht oxydirt; die resultirende Bromtoluylsäure dagegen äusserst

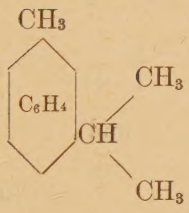
schwer, da die Methylseitenkette von dem benachbarten Brom geschützt wird.

Beim β-Bromisocymol macht sich der Einfluss des zur Isopropylgruppe benachbarten Bromatomes dahin geltend, dass die Oxydation erst bei höherer Temperatur vor sich geht, und zwar erst dann, wenn die Methylgruppe den angreifenden Agentien erliegt.

Bei einer geringen Erhöhung der Temperatur wird dann auch die Isopropylgruppe leicht oxydirt.

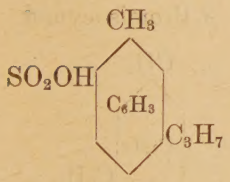
Schliesslich wollen wir die erhaltenen Verbindungen mit aufgelösten Strukturformeln im Zusammenhange anführen.

Meta-Isocymol.



Durch Behandeln mit Schwefelsäure entsteht:

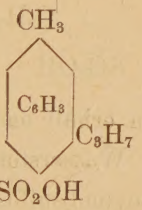
α-Isocymolsulfosäure.



Diese bildet ein s c h w e r lösliches Baryumsalz.

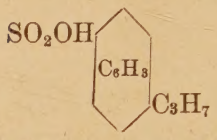
und

β-Isocymolsulfosäure.



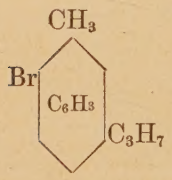
Bildet ein l e i c h t lösliches Baryumsalz.

Die α-Isocymolsulfosäure

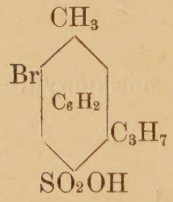


bildet mit Brom und Wasser

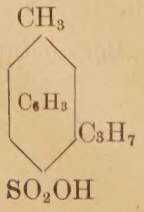
α-Bromisocymol



Dieses giebt mit Schwefelsäure α Bromisocymolsulfosäure.

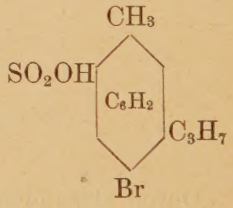


Davon erhält man mit nasc. Wasserstoff die β-Isocymol-sulfosäure.

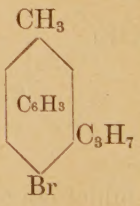


und

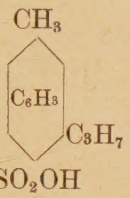
β-Bromisocymolsulfosäure.



Durch Behandeln dieser Säure mit überhitzten Wasserdämpfen erhält β-Bromisocymol.

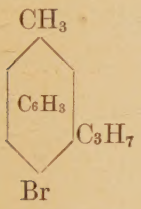


Die β-Isocymolsulfosäure

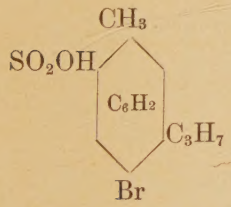


bildet mit Brom und Wasser

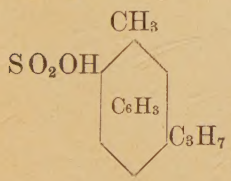
β-Bromisocymol.



Dieses giebt mit Schwefelsäure β-Bromisocymolsulfosäure.

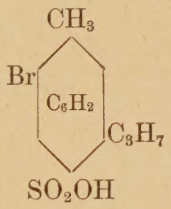


Durch nasc. Wasserstoff gelangt man zur α-Isocymolsulfosäure.

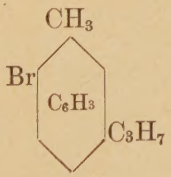


und

α-Bromisocymolsulfosäure

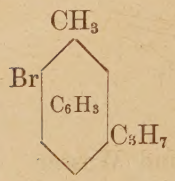


Durch Behandeln dieser Säure mit überhitzten Wasserdämpfen erhält man α-Bromisocymol

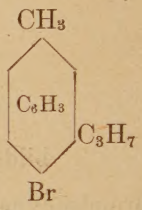


Oxydation der Bromisocymole.

α-Bromisocymol

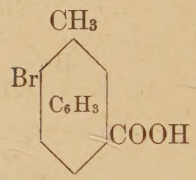


β-Bromisocymol.



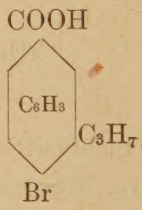
giebt

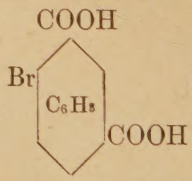
α-Bromtoluylsäure.



liefert

Bromcuminsäure.



Beide liefern

Unsymmetrische Bromisophtalsäure.